



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑧7 EP 0 476 825 B1

⑩ DE 691 13 733 T 2

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 23 C 16/34**  
C 23 C 14/06

②1 Deutsches Aktenzeichen:	691 13 733.1
⑧6 Europäisches Aktenzeichen:	91 307 345.8
⑧6 Europäischer Anmeldetag:	9. 8. 91
⑧7 Erstveröffentlichung durch das EPA:	25. 3. 92
⑧7 Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	11. 10. 95
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt:	11. 4. 96

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
10.08.90 JP 210214/90 28.05.91 JP 123611/91

⑦3 Patentinhaber:  
Sumitomo Electric Industries, Ltd., Osaka, JP

⑦4 Vertreter:  
Schwabe, Sandmair, Marx, 81677 München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
DE, FR, GB

⑦2 Erfinder:  
Tomikawa, Tadashi, c/o Itami Works of Sumitom,  
Itami-shi, Hyogo-ken, JP; Fujita, Nobuhiko, c/o Itami  
Works of Sumitomo, Itami-shi, Hyogo-ken, JP;  
Nakagama, Shyoji, c/o Itami Works of Sumitomo,  
Itami-shi, Hyogo-ken, JP; Nakayama, Akira, c/o  
Itami Works of Sumitomo, Itami-shi, Hyogo-ken, JP

⑤4 Verfahren zur Herstellung von hartem Bornitrid.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 691 13 733 T 2

DE 691 13 733 T 2

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von hartem Bornitrid, das sowohl eine sehr große Härte als auch eine hohe Hitzewiderstandsfähigkeit aufweist. Das harte Bornitrid der vorliegenden Erfindung kann wirksam auf dem Gebiet angewendet werden, das herausragende Eigenschaften benötigt, wie z.B. Härte, Hitzewiderstandsfähigkeit, Oxidationswiderstandsfähigkeit, chemische Stabilität, etc., wie z.B. Schneidwerkzeuge, abnutzungswiderstandsfähige Werkzeuge und dergleichen.

Von den sogenannten harten Bornitriden, wie z.B. kubisches Bornitrid und Wurtzit-Bornitrid, kann man sagen, daß es sich dabei um ideale Materialien für ein Werkzeugmaterial, wie z.B. für Schneidwerkzeuge, abnutzungswiderstandsfähige Werkzeuge etc. handelt, weil sie eine Härte aufweisen, die nahe bei derjenigen des Diamanten liegt, und im Vergleich zum Diamanten eine exzellente Hitzewiderstandsfähigkeit, Oxidationswiderstandsfähigkeit und chemische Stabilität aufweisen. Da jedoch ein extrem hoher bzw. höherer Druck und eine hohe bzw. höhere Temperatur für die Synthese harten Bornitrids benötigt werden, wie bzw. als in dem Fall von Diamanten, wird die Form bzw. Gestaltung des Erzeugnisses stark eingeschränkt, und ein sehr teurerer Apparat zur Erzeugung extrem hohen Druckes sollte verwendet werden, was hohe Kosten bei der Synthese und eine Beschränkung in dessen Verwendungsbereich zur Folge hat.

Wie in dem Fall von Diamanten, wurden Verfahren für die Synthese von hartem Bornitrid kürzlich entwickelt, die das Abscheiden auf der Oberfläche eines Substrats aus der Gasphase ohne die Verwendung eines extrem hohen Druckes und

hoher Temperatur aufweisen. Bezüglich dieser Gasphasen-Synthesetechnik ist zu beachten, daß die Gestalt bzw. Form des Erzeugnisses kaum beschränkt wird und die Synthesekosten stark verringert werden, weil keine Erzeugungsapparate für extrem hohen Druck verwendet werden.

Wie bei der Gasphasen-Synthese von hartem Bornitrid werden eine Anzahl von Methoden vorgeschlagen, z.B. (1) ein Ionenstrahlverfahren, das das Schmelzen und Verdampfen metallischen Bors mittels einer HCD-Elektronenkanone aufweist, das mit Stickstoffplasma in der umgebenden Gashülle reagiert und somit Bornitrid auf der Oberfläche eines Substrats abscheidet und synthetisiert, (2) ein reaktives Sputterverfahren, das das Sputtern metallischen Bors mit Wasserstoff oder Stickstoff aufweist, das mit Stickstoffplasma in der umgebenden Gashülle reagiert, und somit wird auf der Oberfläche eines Substrats abgeschieden und synthetisiert, und (3) ein Plasma-CVD-Verfahren, das die Reaktion von Diboran mit Stickstoff oder Ammoniak in einer Hochfrequenzumgebung, wie z.B. Mikrowelle, und das Abscheiden und Synthetisieren von Bornitrid auf der Oberfläche eines Substrats aufweist.

JP-A-62-228481 offenbart ein Verfahren zum Abscheiden von BN mittels thermischer CVD auf einem Substrat unter Verwendung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{F}_2$ . JP-A-62007863 offenbart ein Verfahren zum Abscheiden von Bornitridfilmen mittels Hochfrequenz-Plasma-CVD auf einem Substrat, unter Verwendung von  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{F}_2$ . Die Druckschrift "Thin Solid Films", Vol. 126, Nr. 314 (1985), Seiten 307-312, offenbart die Synthese kubischen Bornitrids mittels aktivierter reaktiver Verdampfung von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  bei der Gegenwart eines  $\text{NH}_3$ -Plasmas. Es ist weiter offenbart, daß thermische CVD von  $\text{NH}_3$  und  $\text{BF}_3$  verwendet wurde, um BN-Filme abzuscheiden.

Jedoch ist es mit all den oben beschriebenen Verfahren gemäß dem Stand der Technik nicht gelungen, kubisches Borni-

trid oder Wurtzit-Bornitrid einer einzigen Phase auf einem Substrat aus der Gasphase abzuscheiden, sondern es wurde nur eine Mischung aus hartem Bornitrid des kubischen Typs oder Wurtzittyps mit hexagonalem Bornitrid aus einer thermodynamischen Phase niedrigen Drucks erzielt. Das hexagonale Bornitrid ist wegen seiner geringen Härte als Werkzeugmaterial nicht geeignet und entsprechend wurde das aus der Gasphase synthetisierte Bornitrid nach dem Verfahren gemäß dem Stand der Technik nicht in die Praxis als ein Werkzeugmaterial umgesetzt.

Unter dieser Bedingung wurde die vorliegende Erfindung gemacht, um ein neuartiges Verfahren zur Gasphasensynthese bereitzustellen, um hartes Bornitrid auf der Oberfläche eines Substrats zu erzielen, und zwar als eine im wesentlichen einzige Phase, die in der Praxis als Werkzeugmaterial verwendet werden kann.

Es ist ein Ziel bzw. eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Gasphasensynthese harten Bornitrids mit exzellenter Hitzewiderstandsfähigkeit zur Verfügung zu stellen, wodurch die Nachteile gemäß dem Stand der Technik überwunden werden können.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren für die Gassynthese harten Bornitrids auf einem Substrat als eine einzige Phase zur Verfügung zu stellen, das in der Praxis als Werkzeugmaterial verwendet werden kann.

Diese Ziele können mittels eines Verfahrens zur Synthese von hartem Bornitrid erreicht werden, welches das Abscheiden harten Bornitrids auf der Oberfläche eines Substrats aus einer Gasphase umfaßt, die F-Atome oder F-Atome und H-Atome enthält.

Die begleitenden Zeichnungen dienen der detaillierten Erläuterung des Prinzips und der Vorzüge der vorliegenden Erfindung.

Fig. 1 ist eine schematische Ansicht eines RF-Plasma-CVD-Apparats, der parallele Platten aufweist, der in den Beispielen 1 und 2 verwendet wird.

Fig. 2 ist eine schematische Ansicht eines HF-Ionen-Plattier-Apparats, der in den Beispielen 3 und 4 verwendet wird.

Fig. 3 ist eine schematische Ansicht eines Sputter-Apparats, der in den Beispielen 5 und 6 verwendet wird.

Fig. 4 ist eine schematische Ansicht eines thermischen CVD-Apparats, der in dem Beispiel 7 verwendet wird.

Eine Anzahl von Studien und Vorschlägen wurden zum Zwecke der Synthese von hartem Bornitrid aus einer einzigen Gasphase mittels der oben beschriebenen Gasphasensynthesetechnik durchgeführt. Alle Studien oder Vorschläge waren darauf gerichtet, wie man hartes Bornitrid der Hochdruckphase mit einem guten Ertrag bei niedrigen Drücken synthetisiert, diese ist aus dem Blickwinkel der Thermodynamik eine Nichtgleichgewichtsphase. Es ist jedoch nicht bekannt, daß dadurch befriedigende Ergebnisse erzielt worden sind.

Die Erfinder haben, ausgehend von einem Standpunkt, der völlig unterschiedlich vom Stand der Technik ist, beachtet, daß nur ein hartes Bornitrid auf der Oberfläche eines Substrats wesentlich erzielt werden kann, indem nicht der Ertrag harten Bornitrids während der Gasphasensynthese erhöht wird, sondern indem selektiv bzw. ausgewählt hexagonales Bornitrid, das ebenso abgeschieden wurde, entfernt wird, und haben verschiedene Anstrengungen unternommen, diese Betrachtung

tung zu realisieren. Infolgedessen wurde gefunden, daß hexagonales Bornitrid selektiv geätzt werden kann, indem  $\text{NF}_3$  als ein Gas, das F-(Flour)-Atome enthält, verwendet wird und wahlfrei ein Gas, das H-(Wasserstoff)-Atome enthält und das bzw. die  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HF}$  oder zwei oder mehrere davon aufweist bzw. aufweisen, verwendet wird. Die vorliegende Erfindung basiert auf dieser Entdeckung.

Um es so auszudrücken, stellt die erste vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Synthese harten Bornitrids bereit, indem hartes Bornitrid auf der Oberfläche eines Substrats aus der Gasphase abgeschieden wird, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß  $\text{NF}_3$  als ein Gas, das F-Atome enthält, der Gasphase zugegeben wird.

Die vorliegende Erfindung stellt ebenso ein Verfahren zur Synthese von hartem Bornitrid zur Verfügung, indem hartes Bornitrid auf der Oberfläche eines Substrats aus der Gasphase abgeschieden wird, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{NF}_3$  als ein F-Atome beinhaltendes Gas und wahlfrei ein Gas, das H-Atome enthält, die  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HF}$  oder zwei oder mehrere davon aufweist, der Gasphase zugegeben wird.

Hierin bzw. hierbei kann die Gassynthese harten Bornitrids gemäß der vorliegenden Erfindung durch jegliche bekannten Mittel durchgeführt werden.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann, wie oben beschrieben, die Gassynthese harten Bornitrids durchgeführt werden, indem nicht der Ertrag harten Bornitrids während der Gasphasensynthese erhöht wird, sondern indem selektiv hexagonales Bornitrid der niedrigen Druckphase geätzt und entfernt wird, das thermodynamisch eine Gleichgewichtsphase darstellt und das notwendigerweise mit dem harten Bornitrid während der Gassynthese mit abgeschieden wird, und infolgedessen wird erreicht, daß auf der Oberfläche des Substrats

hartes Bornitrid einer einzigen Phase oder mit einem so geringen Anteil an hexagonalem Bornitrid abgeschieden wird, daß die praktische Verwendung nicht behindert wird.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, daß das selektive Ätzen hexagonalen Bornitrids in der Umgebung bzw. Gashülle der Gasphasensynthese gemäß dem Stand der Technik schwierig ist, da es keinen wesentlichen Unterschied in den chemischen Eigenschaften zwischen dem hexagonalen Bornitrid und harten Bornitrid gibt, aber das selektive Ätzen von Bornitrid wurde ermöglicht, indem  $\text{NF}_3$  als ein F-Atome beinhaltendes Gas verwendet wurde, um eine Atmosphäre bzw. Gashülle von atomarem F auszubilden.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird das Ätzen mit atomarem F im allgemeinen mittels eines Verfahrens durchgeführt, das folgendes aufweist: das F-Atome beinhaltende  $\text{NF}_3$ -Gas, das in eine Gasphase eingeführt wird, wird der Anregung und Zersetzung bzw. Zerlegung während der Gasphasensynthese unterworfen, und zwar mittels des Entladungsphänomens oder der Strahlung eines Elektronenstrahls, um somit atomares F auszubilden und B und N in dem Bornitrid chemisch zu ätzen. Insbesondere ist dies ein Verfahren, das die Energiedifferenz zwischen der F-B-Bindungsenergie und der F-N-Bindungsenergie und der B-N-Bindungsenergie in dem Bornitrid nutzt.

Bei der vorliegenden Erfindung ist es weiterhin wirksam, ein H-Atome beinhaltendes Gas, das bzw. die  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ , HF oder zwei oder mehrere davon aufweist bzw. aufweisen, als ein Ausgangsstoffgas oder ein Additivgas bzw. Zusatzgas gleichzeitig mit dem  $\text{NF}_3$ -Gas zu verwenden.

Das heißt, es wurde weiterhin entdeckt, daß hexagonales Bornitrid selektiv geätzt werden kann, und zwar sogar durch die Verwendung von  $\text{NF}_3$  als ein F-Atome beinhaltendes Gas und

eines Gases, das H-Atome beinhaltet, das bzw. die  $B_2H_6$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$ ,  $HF$  oder zwei oder mehrere davon aufweist bzw. aufweisen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung bedeutet das Ätzen unter der Verwendung von  $NF_3$ -Gas und eines Gases, das H-Atome beinhaltet, im allgemeinen ein Verfahren, das das Reagieren von  $NF_3$  mit dem Gas, das H-Atome beinhaltet, die in die Gasphase während der Gasphasensynthese harten Bornitrids eingeführt werden, umfaßt, um atomares H und atomares F auszubilden und weiter  $HF$  auszubilden und chemisches Ätzen von B und N im Bornitrid mit diesem atomaren H, atomaren F und  $HF$  umfaßt. Insbesondere nutzt dieses Verfahren eine Energiedifferenz zwischen den F-B- und F-N-Bindungsenergien und den H-B- und H-N-Bindungsenergien und der B-N-Bindungsenergie in dem Bornitridfilm.

Weiterhin kann in gewissen Maßen ein Ätzeffekt erzielt werden, indem lediglich das H-Atome beinhaltende Gas und das  $NF_3$ -Gas reagiert, aber ein stärkerer Ätzeffekt kann erzielt werden, indem jene angeregt und zerlegt werden, und zwar mittels des Entladungsphänomens oder durch die Strahlung eines Elektronenstrahls.

Bei der vorliegenden Erfindung wird das selektive Ätzen gleichzeitig mit der Gassynthese durchgeführt, und die Gassynthese und das selektive Ätzen können abwechselnd bzw. alternierend mit ähnlichen Vorteilen bzw. Nutzen durchgeführt werden.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann hexagonales Bornitrid mit einer Rate geätzt werden, die in etwa 10- bis 100-mal höher ist als bei hartem Bornitrid (kubisches Bornitrid, Wurtzit-Bornitrid), indem  $NF_3$ -Gas oder  $NF_3$  und ein H-Atome beinhaltendes Gas (das im folgenden als "F-Atom und H-Atom beinhaltendes Gas" bezeichnet wird) verwendet wird, und entsprechend kann hartes Bornitrid einer einzigen Phase oder



mit hexagonalem Bornitrid in einer solchen geringen Menge, daß die praktische Verwendung nicht behindert wird, auf der Oberfläche eines Substrats in einer auf einer kommerziellen Skala ausreichenden Rate synthetisiert werden.

Die Gasphasensynthese der vorliegenden Erfindung kann durch jegliches bekannte Mittel, wie oben beschrieben, durchgeführt werden, z.B. verschiedene CVD-Verfahren, wie z.B. thermische CVD-Verfahren, DC-Plasma-CVD-Verfahren, HF-Plasma-CVD-Verfahren etc., verschiedene PVD-Verfahren, wie z.B. Ionen-Plattier-Verfahren, Ionenstrahlverfahren, reaktive Sputtering-Verfahren, Magnetron-Sputtering-Verfahren, IVD- (Ionen-Dampf-Abscheidung)-Verfahren, etc.

Die Verfahren, die die Zugabe des  $\text{NF}_3$ -Gases oder von  $\text{NF}_3$  und H-Atome beinhaltenden Gasen zu einem Ausgangsstoff-Gas während der Gassynthese des harten Bornitrids mittels des Plasma-CVD-Verfahrens oder des Ionenstrahlverfahrens umfaßt, können mittels einer einfachen Apparatur ausgeführt werden.

Das Plasma-CVD-Verfahren wird im allgemeinen ausgeführt, indem ein B beinhaltendes Gas oder N beinhaltendes Gas als ein Ausgangsstoff verwendet wird, aber in manchen Fällen kann der Ausgangsstoff zugeführt werden, indem ein Festkörpermateriale, wie z.B. metallisches B, amorphes B, h-BN, etc. oder flüssiges Material, das B oder N enthält, mittels Hochfrequenzheizung verdampft wird und einer film-erzeugenden Kammer zugeführt wird. Die Substrattemperatur liegt vorzugsweise im Bereich der Zimmertemperatur bis ungefähr  $1000^\circ\text{C}$  und der filmerzeugende Druck wird vorzugsweise in einem Bereich von 13,3 Pa bis 13,3 kPa ( $10^{-1}$  bis  $10^2$  Torr) eingestellt.

Insbesondere kann die Verwendung von  $\text{NF}_3$ -Gas oder von  $\text{NF}_3$  und H-Atome beinhaltenden Gas, wenn das harte Bornitrid in der Gasphase mittels des thermischen CVD-Verfahrens syn-

thetisiert wird, in einem einfachen Apparat ausgeführt werden, wobei eine Vergrößerung des Bereichs einfach erreicht werden kann. Die Synthese harten Bornitrids mittels des thermischen CVD-Verfahrens wird ausgeführt, indem ein B enthaltendes Gas als eine Borquelle, ein N beinhaltendes Gas als eine Stickstoffquelle und  $\text{NF}_3$ -Gas oder  $\text{NF}_3$  und H-Atome beinhaltendes Gas gemäß der vorliegenden Erfindung einem Reaktionsofen zugeführt wird, indem man sie miteinander in dem Reaktionsofen reagieren läßt und das harte Bornitrid auf dem Substrat ausgebildet wird. Die Borquelle oder Stickstoffquelle kann H-Atome oder F-Atome beinhalten. Die Substrattemperatur liegt im allgemeinen in dem Bereich von der Zimmertemperatur bis zu  $1000^\circ\text{C}$  und der filmerzeugende Druck liegt im allgemeinen in dem Größenordnungsbereich von 1,33 Pa bis 133,3 kPa ( $10^{-2}$  bis  $10^{+3}$  Torr), kann aber auf  $1,33 \times 10^{-2}$  Pa ( $10^{-4}$  Torr) oder weniger verringert werden.

Auf der anderen Seite wird die Synthese harten Bornitrids mittels des Ionenstrahlverfahrens, Ionenplattierverfahrens oder Sputterverfahrens im allgemeinen durchgeführt, indem ein Festkörpermateriale, wie z.B. metallisches B, amorphes B oder h-BN und ein N-Atome beinhaltendes Gas, wie z.B. Stickstoffgas, als Ausgangsstoff bei einer Substrattemperatur von der Zimmertemperatur bis zu ungefähr  $1000^\circ\text{C}$  und einem Filmerzeugungsdruck von  $1,33 \times 10^{-3}$  Pa bis 1,33 Pa ( $10^{-5}$  bis  $10^{-2}$  Torr) verwendet wird.

Bei dem Hochfrequenzplasma-CVD-Verfahren, bei dem z.B. HF, Mikrowelle oder ECR verwendet wird, wird im allgemeinen ein B beinhaltendes Gas oder ein N-Atome beinhaltendes Gas als ein Ausgangsstoff verwendet. Aber der Ausgangsstoff kann zu einer Filmerzeugungskammer zugeführt werden, indem ein Festkörpermateriale, wie z.B. metallisches B, amorphes B, h-BN, etc. mittels Hochfrequenz verdampft wird oder indem man einen flüssigen Ausgangsstoff, der B-Atome oder N-Atome enthält aufwallen bzw. brodeln läßt, wobei ein Trägergas

verwendet wird. Die Substrattemperatur liegt im allgemeinen zwischen der Zimmertemperatur und ungefähr  $1000^{\circ}\text{C}$  und der Filmerzeugungsdruck liegt im allgemeinen in der Größenordnung von 13,3 Pa bis 13,3 kPa ( $10^{-1}$  bis  $10^2$  Torr).

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann die Menge an  $\text{NF}_3$ -Gas, die verwendet werden soll oder zugegeben werden soll, oder die Menge an  $\text{NF}_3$ -Gas und an H-Atome beinhaltenden Gases, das verwendet werden oder zugegeben werden soll, geeignet in Abhängigkeit von dem Gasphasensyntheseverfahren, das verwendet werden soll, bestimmt werden. Die spezifischen Bedingungen bei der harten Bornitridsynthese hängen von dem verwendeten bzw. eingesetzten Verfahren ab und gemäß jeder der Bedingungen zur Filmerzeugung werden F-Atome in einer Menge von ungefähr ein- bis 100-mal soviel wie B auf ein Substrat zugeführt wird, oder H-Atome und F-Atome in einer Menge von ungefähr ein- bis 100-mal soviel wie B auf das Substrat zugeführt wird, einer filmerzeugenden Kammer zugeführt. Falls die Anzahl der zugeführten F-Atome oder der zugeführten H-Atome zu groß ist, wird die Filmerzeugungsrate harten Bornitrids verringert, was kommerziell nicht vorzuziehen ist, ist sie dagegen zu gering, ist das Ätzen hexagonalen Bornitrids nicht ausreichend, um es in großer Menge zurückzuhalten, was nicht vorzuziehen ist.

Wie oben erläutert wurde, kann gemäß der vorliegenden Erfindung ein neues und nützliches Verfahren zur Synthese von hartem Bornitrid mittels einer Gasphasensynthesetechnik bereitgestellt werden, die das Zufügen von  $\text{NF}_3$ -Gas zu der Gasphase oder das Zufügen von  $\text{NF}_3$  und H-Atome beinhaltenden Gases, das bzw. die  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{HF}$  oder zwei oder mehrere davon aufweist bzw. aufweisen, zu der Gasphase umfaßt, wobei das mitabgeschiedene hexagonale Bornitrid selektiv geätzt werden kann und hartes Bornitrid einer im wesentlichen einzigen Phase schließlich synthetisiert werden kann.

Die folgenden Beispiele werden gegeben, um die vorliegende Erfindung im Detail zu erläutern.

Beispiel 1 und vergleichendes Beispiel 1 - nicht Beispiele der vorliegenden Erfindung

Unter der Verwendung eines HF-Plasma-CVD-Apparates mit parallelen Platten, wie in der Fig. 1 gezeigt, wurde ein Si-Substrat 3 auf einem Substrathalter 4 befestigt, eine Reaktionskammer 2 wurde auf wenigstens  $4 \times 10^{-5}$  kPa ( $3 \times 10^{-4}$  Torr) evakuiert, und zwar mittels der Einwirkung von Evakuierungsmitteln (nicht gezeigt), die mit einer Abpump- bzw. Evakuierungsöffnung 10 verbunden sind und das Si-Substrat 3 wurde auf  $650^{\circ}\text{C}$  mittels einer Heizeinrichtung 7 erhitzt. In die Reaktionskammer 2 wurde dann Diborangas mit 0,1 sccm, Ammoniakgas mit 4 sccm,  $\text{H}_2$  mit 100 sccm und  $\text{F}_2$  mit 2 sccm aus einem Gaszufuhreinlaß 9 eingeführt und der Druck in der Reaktionskammer 2 wurde bei 4 kPa (30 Torr) aufrechterhalten, und zwar, indem ein Leitventil (nicht gezeigt) geregelt wird, das bei der Absaugöffnung 10 vorgesehen ist. Danach wurde ein HF-Leistungsquellen-Oszillator 8 mit 13,56 MHz, der an die untere Elektrode 5 angeschlossen ist, betrieben, um HF-Leistung von 300 W zuzuführen und um ein Plasma zwischen dem Substrathalter 4 und der unteren Elektrode 5 auszubilden. Weiter wurde eine DC-Leistungsquelle bzw. ein -Netzteil 6, die bzw. das an dem Substrathalter 4 angeschlossen ist, betrieben, um eine DC-Vorspannung von -400 V an den Substrathalter 4 anzulegen. Unter dieser Bedingung wurde Bornitrid auf dem Substrat für eine Stunde abgeschieden.

Wenn die sich ergebende Schicht einer Messung bezüglich des Infrarotabsorptionsspektrums unterzogen wurde, so wurde keine Absorption von hexagonalem Bornitrid gefunden, sondern nur Absorption kubischen Bornitrids wurde gefunden. Wenn es der Transmissions-Elektronenstrahl-Diffraktion unterzogen

wurde, wurde nur die Diffraktionslinie des kubischen Bornitrids gefunden (Beispiel 1).

Zum Vergleich wurde das Substrat mit Bornitrid für eine Stunde unter denselben Bedingungen, wie oben beschrieben, beschichtet, mit der Ausnahme, daß nicht  $F_2$ -Gas in das oben beschriebene Verfahren bzw. Vorgehen mit eingeführt wurde, und das Erzeugnis wurde einer ähnlichen Analyse unterzogen. In dem Infrarotabsorptionsspektrum war die Absorption kubischen Bornitrids dominierend, aber die Absorption hexagonalen Bornitrids wurde ebenso entdeckt, und in der Transmissions-Elektronenstrahl-Diffraktion wurde die Diffraktionslinie des hexagonalen Bornitrids beobachtet (vergleichendes Beispiel 1).

Beispiel 2 und vergleichendes Beispiel 2 - nicht Beispiele der vorliegenden Erfindung

Unter der Verwendung eines HF-Plasma-CVD-Apparats mit parallelen Platten, wie in der Fig. 1 gezeigt, wurde ein Si-Substrat 3 an einem Substrathalter 4 befestigt, eine Reaktionskammer 2 wurde bis auf wenigstens  $4 \times 10^{-5}$  kPa ( $3 \times 10^{-4}$  Torr) mittels einer Evakuierungseinrichtung (nicht gezeigt) evakuiert, die mit einer Absaug- bzw. Abpumpöffnung 10 verbunden ist, und das Si-Substrat 3 wurde auf  $700^\circ\text{C}$  mit einer Heizeinrichtung 7 erhitzt. In die Reaktionskammer 2 wurde dann Diboranges mit 0,2 sccm, Ammoniakgas mit 1 sccm,  $H_2$  mit 100 sccm und  $F_2$  mit 4 sccm aus einem Gaszufuhreinlaß 9 zugeführt und der Druck der Reaktionskammer 2 wurde bei 5,3 kPa (40 Torr) gehalten, und zwar indem ein Leitventil (nicht gezeigt) geregelt wurde, das an der Absaugöffnung 10 vorgesehen ist. Danach wurde ein mit dem Beispiel 1 vergleichbares Verfahren durchgeführt, um Bornitrid auf dem Substrat abzuscheiden.

Wenn die sich ergebende Schicht der Messung des Infrarotabsorptionsspektrums unterzogen wurde, wurde keine Absorption durch hexagonales Bornitrid entdeckt, sondern nur Absorption durch kubisches Bornitrid wurde entdeckt. Wenn es der Transmissions-Elektronenstrahl-Diffraktion unterzogen wurde, wurde nur die Diffraktionslinie des kubischen Bornitrids entdeckt (Beispiel 2).

Zum Vergleich wurde das Substrat mit Bornitrid für eine Stunde unter denselben Bedingungen, wie oben beschrieben, beschichtet, mit der Ausnahme, daß kein  $F_2$ -Gas in das oben beschriebene Verfahren eingeführt wurde und das Erzeugnis wurde einer ähnlichen Analyse unterzogen. In dem Infrarotabsorptionsspektrum war die Absorption kubischen Bornitrids vorherrschend, aber die Absorption hexagonalen Bornitrids wurde ebenso entdeckt, und bei der Transmissions-Elektronenstrahl-Diffraktion wurde die Diffraktionslinie hexagonalen Bornitrids beobachtet (vergleichendes Beispiel 2).

### Beispiel 3 und vergleichendes Beispiel 3

Unter Verwendung eines HF-Ionen-Plattier-Apparats, der in der Fig. 2 gezeigt ist, wurde metallisches Bor 13, das mittels eines wassergekühlten Schmelztiegels 12 gehalten wurde, geschmolzen und mittels einer Elektronenkanone 11 verdampft. Eine Vakuumkammer 19 wurde auf  $4 \times 10^{-5}$  kPa ( $3 \times 10^{-4}$  Torr) mittels einer Evakuierungseinrichtung (nicht gezeigt), die an der Absaugöffnung 10 angeschlossen ist, evakuiert. Danach wurde ein Shutter bzw. Verschuß 20 geöffnet und Stickstoffgas von  $4 \times 10^{-4}$  kPa ( $3 \times 10^{-3}$  Torr) und  $NF_3$ -Gas von  $1,3 \times 10^{-4}$  kPa ( $1 \times 10^{-3}$  Torr) jeweils aus einem Gaszufuhreinlaß 9 eingeführt, währenddessen wurde eine Ionisationselektrode 14 mit einem ersten HF-Oszillator 15 von 13,56 MHz verbunden, um das Stickstoffgas und  $NF_3$ -Gas in den Plasmazustand überzuführen. Ein Si-Substrat 16 wurde auf  $650^\circ C$  mittels einer Heizeinrichtung 17 erhitzt und eine HF von 13,56

MHz und 100 W wurde an das Substrat 16 angelegt. 18 bezeichnet einen zweiten HF-Oszillator. Unter dieser Bedingung wurde Bornitrid auf dem Substrat für zwei Stunden abgeschieden.

Wenn der sich ergebende Überzug einer Messung des Infrarotspektrums unterzogen wurde, wurde keine Absorption durch hexagonales Bornitrid entdeckt, sondern nur Absorption durch kubisches Bornitrid wurde entdeckt. Wenn es der Transmissions-Elektronenstrahl-Diffraktion unterworfen wurde, wurde nur die Diffraktionslinie des kubischen Bornitrids entdeckt (Beispiel 3).

Zum Vergleich wurde das Substrat mit Bornitrid für eine Stunde unter denselben Bedingungen, wie oben beschrieben, unterworfen, mit der Ausnahme, daß kein  $\text{NF}_3$ -Gas in das oben beschriebene Verfahren eingeführt wird und das Erzeugnis wurde einer ähnlichen Analyse unterworfen. In dem Infrarotabsorptionsspektrum war die Absorption kubischen Bornitrids vorherrschend, aber Absorption hexagonalen Bornitrids wurde ebenso vermehrt entdeckt und bei der Transmissions-Elektronenstrahl-Diffraktion wurde die Diffraktionslinie von hexagonalem Bornitrid beobachtet (vergleichendes Beispiel 3).

#### Beispiel 4 und vergleichendes Beispiel 4

Unter Verwendung eines HF-Ionenplattier-Apparats, der in der Fig. 2 gezeigt ist, wurde metallisches Bor 13, das mittels eines wassergekühlten Schmelztiegels 12 gehalten wurde, geschmolzen und durch eine Elektronenkanone 11 verdampft. Eine Vakuumkammer 19 wurde auf  $4 \times 10^{-5}$  kPa ( $3 \times 10^{-4}$  Torr) mittels einer Evakuierungseinrichtung (nicht gezeigt) evakuiert, die an einer Absaugöffnung 10 angeschlossen ist. Danach wurde ein Shutter bzw. Verschuß 20 geöffnet und  $\text{NF}_3$ -Gas von  $2,6 \times 10^{-4}$  kPa ( $2 \times 10^{-3}$  Torr) und  $\text{H}_2$ -Gas von  $5,3 \times 10^{-4}$  kPa ( $4 \times 10^{-3}$  Torr) wurde jeweils aus einem Gaszufuhreinlaß 9

eingeführt, währenddessen wurde eine Ionisationselektrode 14 mit einem ersten HF-Oszillator 15 mit 13,56 MHz verbunden, um das  $\text{NF}_3$ -Gas und  $\text{H}_2$ -Gas in den Plasmazustand überzuführen. Ein Si-Substrat 16 wurde auf  $600^\circ\text{C}$  mittels einer Heizeinrichtung 17 erhitzt und eine HF von 13,56 MHz und 100 W wurde an das Substrat 16 angelegt. 18 bezeichnet einen zweiten HF-Oszillator. Unter dieser Bedingung wurde Bornitrid auf dem Substrat für zwei Stunden abgeschieden.

Wenn die sich ergebende Schicht der Messung des Infrarotabsorptionsspektrums unterzogen wurde, wurde keine Absorption durch hexagonales Bornitrid entdeckt, sondern nur Absorption durch kubisches Bornitrid wurde entdeckt. Wenn es der Transmissions-Elektronenstrahl-Diffraktion unterzogen wurde, wurde nur die Diffraktionslinie von kubischem Bornitrid entdeckt (Beispiel 4).

Zum Vergleich wurde das Substrat mit Bornitrid für zwei Stunden unter denselben Bedingungen, wie oben beschrieben, beschichtet, mit der Ausnahme, daß  $\text{N}_2$ -Gas anstelle von  $\text{NF}_3$ -Gas in das oben beschriebene Verfahren eingeführt wurde und das Erzeugnis wurde ähnlichen Analysen unterzogen. In dem Infrarotabsorptionsspektrum war die Absorption kubischen Bornitrids vorherrschend, aber die Absorption hexagonalen Bornitrids wurde ebenso mehr gefunden und in der Transmissions-Elektronenstrahl-Diffraktion wurde die Diffraktionslinie des hexagonalen Bornitrids entdeckt (vergleichendes Beispiel 4).

Beispiel 5 und vergleichendes Beispiel 5 - nicht Beispiele der vorliegenden Erfindung

Unter Verwendung eines Sputter-Apparats, wie in der Fig. 3 gezeigt, wurde ein Edelstahlsubstrat 22 auf einem Substrathalter 21 befestigt, metallisches Bor 24 wurde als ein Target auf einer unteren Elektrode 23 befestigt, eine



Reaktionskammer 26 wurde auf wenigstens  $4 \times 10^{-5}$  kPa ( $3 \times 10^{-4}$  Torr) mittels der Wirkung einer Evakuierungseinrichtung (nicht gezeigt), die mit einer Absaugöffnung 10 verbunden ist, evakuiert und das Edelstahls substrat 22 wurde auf  $700^{\circ}\text{C}$  mittels einer Heizeinrichtung 27 erhitzt. In die Reaktionskammer 26 wurde dann Stickstoffgas mit 5 sccm und  $\text{F}_2$ -Gas mit 2 sccm aus einem Gaszufuhreinlaß 9 zugeführt, und der Druck der Reaktionskammer 26 wurde bei  $6,6 \times 10^{-3}$  kPa ( $5 \times 10^{-2}$  Torr) gehalten, indem ein Leitventil 28, das bei der Absaugöffnung 10 vorgesehen ist, geregelt wurde. Danach wurde eine HF-Leistungsquelle-Oszillator 29 mit 13,56 MHz, der an die untere Elektrode 23 angeschlossen ist, betrieben, um HF-Leistung von 500 W zuzuführen und ein Plasma zwischen dem Substrathalter 21 und der unteren Elektrode 23 auszubilden. Weiter wurde eine DC-Leistungsquelle 30, die an dem Substrathalter 21 angeschlossen ist, betrieben, um eine DC-Vorspannung von -200 V an den Substrathalter 21 anzulegen. Unter dieser Bedingung bzw. unter diesem Zustand wurde Bornitrid auf dem Edelstahls substrat für eine Stunde abgeschieden. Ein Magnet 25 war unter dem metallischen Bortarget 24 vorgesehen, um die Sputter-Effizienz zu erhöhen.

Wenn der sich ergebende dünne Film einer Messung des Infrarotabsorptionsspektrums unterzogen wurde, wurde keine Absorption von hexagonalem Bornitrid gefunden, sondern nur Absorption von kubischem Bornitrid wurde gefunden. Wenn es der Transmissions-Elektronenstrahl-Diffraktion unterzogen wurde, wurde die Diffraktionslinie des kubischen Bornitrids nicht gefunden (Beispiel 5).

Zum Vergleich wurde das Substrat mit Bornitrid für eine Stunde unter denselben Bedingungen, wie oben beschrieben, beschichtet, mit der Ausnahme, daß  $\text{F}_2$ -Gas in dem oben beschriebenen Verfahren nicht eingeführt wurde und das Ergebnis wurde der ähnlichen Analyse unterzogen. In dem Infrarotabsorptionsspektrum war die Absorption kubischen Bornitrids

vorherrschend, aber Absorption hexagonalen Bornitrids wurde ebenso gefunden und in der Transmissions-Elektronenstrahl-Diffraktion wurde die Diffraktionslinie von hexagonalem Bornitrid ebenso entdeckt (vergleichendes Beispiel 5).

Beispiel 6 und vergleichendes Beispiel 6 - nicht Beispiele der vorliegenden Erfindung

Unter Verwendung eines Sputter-Apparats, wie in der Fig. 3 gezeigt, wurde ein Edelstahlsubstrat 22 an einem Substrathalter 21 befestigt, metallisches Bor 24 wurde als ein Target auf einer unteren Elektrode 23 befestigt, eine Reaktionskammer 26 wurde bis auf wenigstens  $4 \times 10^{-5}$  kPa ( $3 \times 10^{-4}$  Torr) unter der Wirkung einer Evakuierungseinrichtung (nicht gezeigt), die mit einer Evakuierungsöffnung 10 verbunden ist, evakuiert und das Edelstahlsubstrat 22 wurde auf  $650^{\circ}\text{C}$  mit einer Heizeinrichtung 27 erhitzt. In die Reaktionskammer 26 wurde dann Stickstoffgas mit 2 sccm,  $\text{H}_2$ -Gas mit 4 sccm und  $\text{F}_2$ -Gas mit 4 sccm aus einem Gaszufuhreinlaß 9 zugeführt und der Druck der Reaktionskammer 26 wurde bei  $5,32 \times 10^{-3}$  kPa ( $4 \times 10^{-2}$  Torr) aufrechterhalten, und zwar indem ein Leitventil 28, das an der Absaugöffnung 10 vorgesehen ist, geregelt wurde. Danach wurde ein HF-Leistungsquellen-Oszillator 29 mit 13,56 MHz, der an der unteren Elektrode 23 angeschlossen ist, betrieben, um eine HF-Leistung von 500 W zu liefern und um ein Plasma zwischen dem Substrathalter 21 und der unteren Elektrode 23 auszubilden. Weiter wurde eine DC-Leistungsquelle 30, die an den Substrathalter 21 angeschlossen ist, betrieben, um eine DC-Vorspannung von -200 V an den Substrathalter 21 anzulegen. Unter dieser Bedingung wurde Bornitrid auf dem Edelstahlsubstrat für eine Stunde abgeschieden. Ein Magnet 25 wurde unter dem metallischen Bortarget 24 bereitgestellt, um die Sputter-Effizienz zu erhöhen.

Wenn der sich ergebende dünne Film einer Messung des Infrarotabsorptionsspektrums unterzogen wurde, wurde keine Absorption durch hexagonales Bornitrid entdeckt, sondern nur Absorption von kubischem Bornitrid wurde gefunden. Wenn es der Transmissions-Elektronenstrahl-Diffraktion unterzogen wurde, wurde nur die Diffraktionslinie des kubischen Bornitrids gefunden (Beispiel 6).

Zum Vergleich wurde das Substrat mit Bornitrid für eine Stunde unter denselben Bedingungen, wie oben beschrieben, beschichtet, mit der Ausnahme, daß  $H_2$ -Gas und  $F_2$ -Gas in dem oben beschriebenen Verfahren nicht eingeführt wurde und das Erzeugnis wurde der ähnlichen Analyse unterzogen. In dem Infrarotabsorptionsspektrum war die Absorption kubischen Bornitrids vorherrschend, aber die Absorption hexagonalen Bornitrids wurde ebenso gefunden und in der Transmissions-Elektronenstrahl-Diffraktion wurde die Diffraktionslinie des hexagonalen Bornitrids beobachtet (vergleichendes Beispiel 6).

Beispiel 7 und vergleichendes Beispiel 7 - nicht Beispiele der vorliegenden Erfindung

Unter der Verwendung eines thermischen CVD-Apparats, wie in der Fig. 4 gezeigt, wurde ein Si-Substrat 33 an einem Substrathalter 34 befestigt und eine Reaktionskammer 32 wurde bis auf wenigstens  $4 \times 10^{-5}$  kPa ( $3 \times 10^{-4}$  Torr) unter der Wirkung einer Evakuierungseinrichtung (nicht gezeigt) evakuiert, die mit der Absaugöffnung 35 verbunden ist. Der Substrathalter 34 wurde erhitzt, indem eine Induktionsheizspule 36 mit einer Hochfrequenz von einer Hochfrequenzleistungsquelle 37 versorgt wurde, um das Si-Substrat 33 bei  $800^\circ\text{C}$  zu halten. In die Reaktionskammer 32 wurde dann  $B_2H_6$ -Gas mit 0,1 sccm,  $NH_3$ -Gas mit 2 sccm,  $H_2$ -Gas mit 100 sccm und  $F_2$ -Gas mit 20 sccm aus dem Gaszufuhreinlaß 9 eingeführt und der Druck der Reaktionskammer 32 wurde bei 0,0133 kPa (0,1 Torr) ge-

halten, indem ein Leitventil (nicht gezeigt) geregelt wurde, das in der Absaugöffnung 35 vorgesehen ist, und Bornitrid wurde auf dem Substrat für vier Stunden abgeschieden.

Wenn die sich ergebende Schicht der Messung des Infrarotabsorptionsspektrums unterzogen wurde, wurde keine Absorption des hexagonalen Bornitrids gefunden, sondern nur Absorption durch kubisches Bornitrid wurde gefunden. Wenn es der Transmissions-Elektronenstrahl-Diffraktion unterzogen wurde, wurde nur die Diffraktionslinie des kubischen Bornitrids gefunden (Beispiel 7).

Zum Vergleich wurde das Substrat mit Bornitrid für vier Stunden unter denselben Bedingungen, wie oben beschrieben, beschichtet, mit der Ausnahme, daß  $F_2$ -Gas in das oben beschriebene Verfahren nicht eingeführt wurde und das Ergebnis wurde der ähnlichen Analyse unterzogen. In dem Infrarotabsorptionsspektrum wurde nur die Absorption hexagonalen Bornitrids beobachtet und die Ausbildung kubischen Bornitrids wurde nicht gefunden und in der Transmissions-Elektronenstrahl-Diffraktion wurde nur die Diffraktionslinie des hexagonalen Bornitrids beobachtet und die Ausbildung kubischen Bornitrids wurde nicht gefunden (vergleichendes Beispiel 7).

Es wird aus den oben beschriebenen Beispielen und vergleichenden Beispielen klar verständlich, daß die Gasphasen synthese harten Bornitrids mit im wesentlichen einer einzigen Phase auf einem Substrat durchgeführt werden kann, indem ein einfacher Apparat gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

91 307 345.8

EP 0 476 825

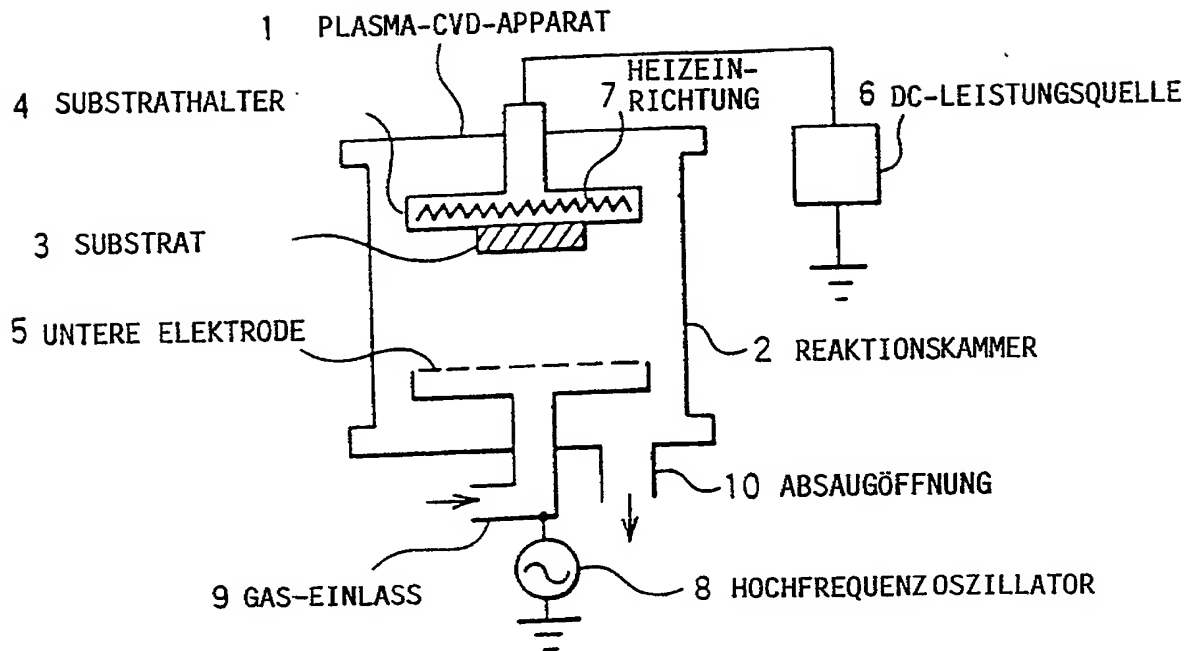
## A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Synthese harten Bornitrids, indem hartes Bornitrid aus der Gasphase auf der Oberfläche eines Substrats abgeschieden wird, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{NF}_3$ , als ein F-Atome beinhaltendes Gas, der Gasphase zugegeben wird.
2. Verfahren wie im Anspruch 1 beansprucht, bei welchem das  $\text{NF}_3$ -Gas einem Ausgangsstoffgas während der Gas-Synthese des harten Bornitrids zugegeben wird.
3. Verfahren wie im Anspruch 1 oder 2 beansprucht, bei welchem die F-Atome in einer Menge vorliegen, die 1 bis 100mal soviel beträgt, wie diejenige der B-Atome.
4. Verfahren wie im Anspruch 1 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu  $\text{NF}_3$ , als ein F-Atom beinhaltendes Gas, ein Gas der Gasphase zugefügt wird, das H-Atome beinhaltet, das bzw. die  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HF}$  oder zwei oder mehrere davon aufweist bzw. aufweisen.
5. Verfahren wie im Anspruch 4 beansprucht, bei welchem das  $\text{NF}_3$ -Gas und das H-Atome enthaltende Gas einem Ausgangsstoff-Gas während der Gas-Synthese des harten Bornitrids zugegeben wird.

6. Verfahren wie im Anspruch 4 oder 5 beansprucht, bei welchem die F-Atome und H-Atome in einer Menge vorliegen, die 1 bis 100mal soviel beträgt, wie diejenige der B-Atome.
7. Verfahren wie in irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche beansprucht, bei welchem die Abscheidung von hartem Bornitrid durch ein thermisches CVD-Verfahren, DC-Plasma-CVD-Verfahren, HF- bzw. RF-Plasma-CVD-Verfahren, Ionen-Plattierverfahren, Ionen-Strahlverfahren, reaktives Sputterverfahren, Magnetron-Sputterverfahren oder IVD-Verfahren durchgeführt wird.
8. Verfahren wie im Anspruch 7 beansprucht, bei welchem das Plasma-CVD-Verfahren unter Verwendung eines B-beinhaltenen Gases oder N-beinhaltenen Gases durchgeführt wird.
9. Verfahren wie im Anspruch 7 beansprucht, bei welchem das Plasma-CVD-Verfahren durch die Verdampfung eines Festkörpermateri als, das aus metallischen B, amorphen B und h-BN ausgewählt ist, durchgeführt wird.
10. Verfahren wie im Anspruch 7 beansprucht, bei welchem das Plasma-CVD-Verfahren durchgeführt wird, indem ein flüssiges Material, das B und N beinhaltet, verdampft wird.
11. Verfahren wie im Anspruch 7 beansprucht, bei welchem das thermische CVD-Verfahren durchgeführt wird, indem ein B-beinhaltenes Gas und N-beinhaltenes Gas verwendet wird.
12. Verfahren wie im Anspruch 7 beansprucht, bei welchem das Ionen-Strahlverfahren, Ionen-Plattierverfahren oder Sputterverfahren durchgeführt wird, indem ein Festkörpermateri als, das aus metallischen B, amorphen B oder h-BN ausgewählt ist, und ein N-beinhaltenes Gas verwendet wird.

91 307 345.8  
EP 0 476 825

# FIG. 1



# FIG. 2

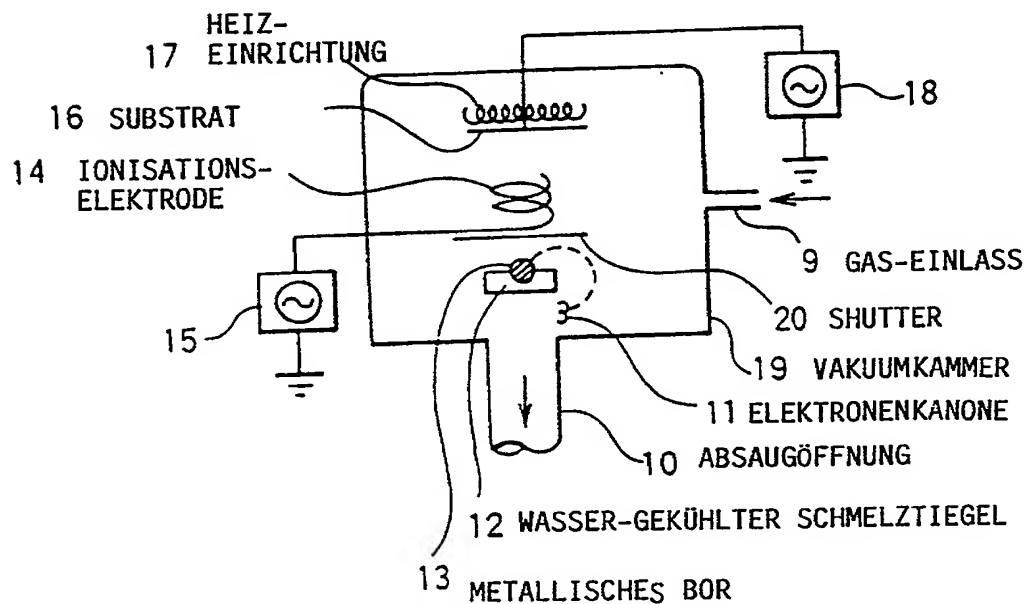


FIG. 3

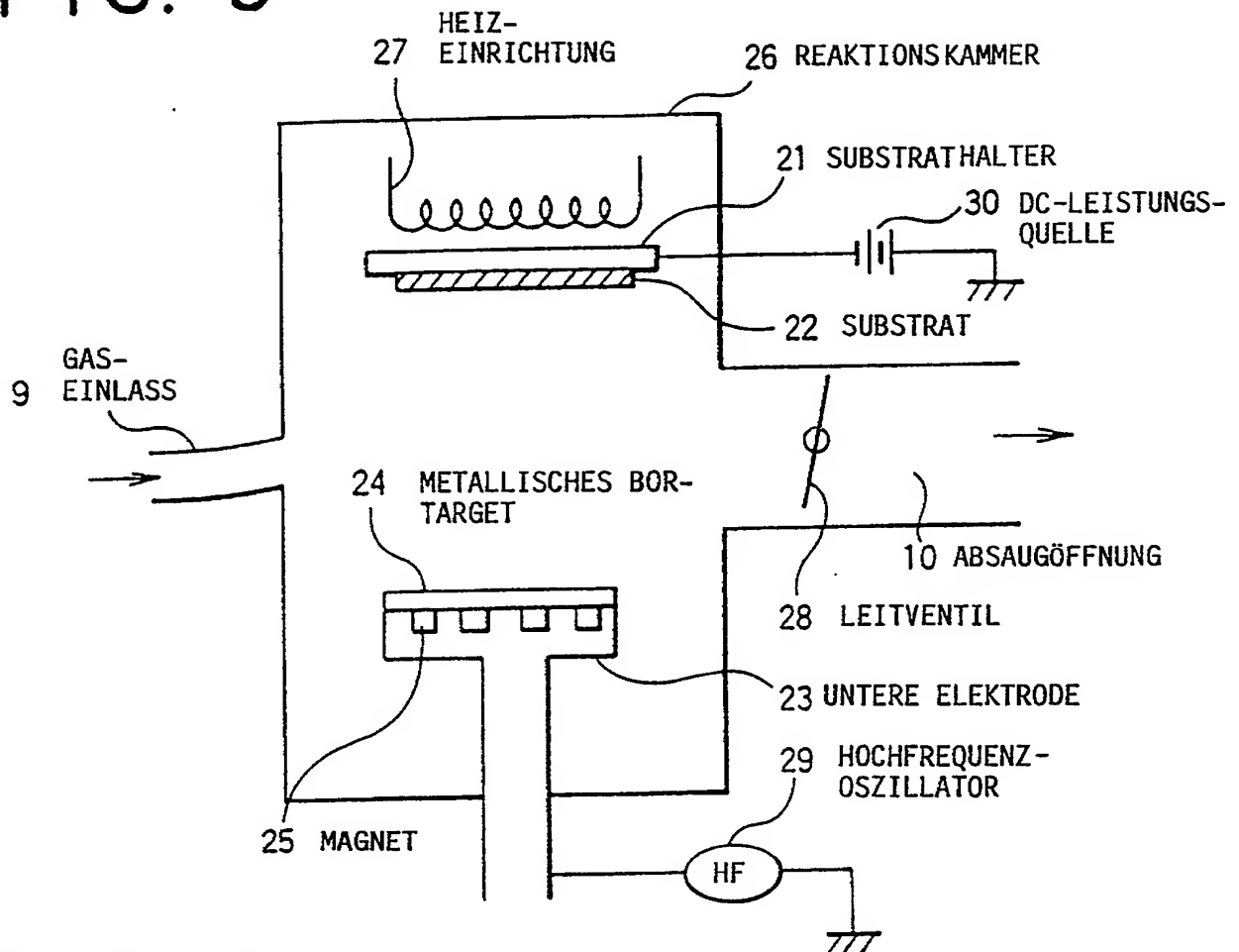


FIG. 4

